

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

• **BLACK BORDERS**

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-291603
 (43)Date of publication of application : 03. 12. 1990

(51)Int. CI. H01B 1/12
 C08F283/12
 H01M 6/18
 H01M 10/40

(21)Application number : 01-343598 (71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD
 (22)Date of filing : 29. 12. 1989 (72)Inventor : AKASHIRO KIYOAKI
 NAGAI TATSU
 KAWAKAMI AKIRA

(30)Priority

Priority number : 64 1767 Priority date : 07.01.1989 Priority country : JP
 64 1768 07.01.1989

JP

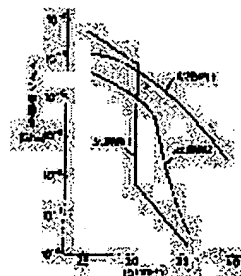
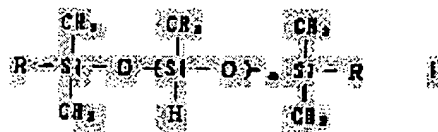
(54) ION CONDUCTIVE POLYMER ELECTROLYTE AND BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrolyte of high ion conductivity by obtaining a low glass transition temperature and low crystallinity by means of a bridged polymer containing Si, and dissolving Li salt therein to obtain a polymer electrolyte.

CONSTITUTION: Oligo siloxane halide expressed by the expression I, and polyether glycol expressed by the expression II (; r=5-40), and having an unsaturated group at its end are used and are put in reaction against each other at 20-100°C using octyl acid zinc as catalyst in such a manner that the hydroxide group or unsaturated group provided at the end of the latter is 0.1 to 2 moles or so against 1mole of the SiH group of the former, and thus a grafted material is produced and is further modified and a vinyl group or hydroxide group is introduced at the end of the molecule, and they are put in reaction against each other at 25-100°C for 5-120 minutes so as to produce a bridged

polymer. This product has a low glass transition temperature and low crystallinity, and high ion conductivity is obtained when LiBr is dissolved therein by 3 to 20wt% against the polymer to form a polymer electrolyte, and good results are obtained when the electrolyte is used in Li batteries.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報(A) 平2-291603

⑬ Int. Cl.⁷ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)12月3日
 H 01 B 1/12 Z 7364-5C
 C 08 F 283/12 MQV 7142-4J
 H 01 M 6/18 E 8222-5H
 10/40 A 8222-5H
 審査請求 未請求 請求項の数 40 (全13頁)

⑮ 発明の名称 イオン伝導性ポリマー電解質およびこれを用いた電池
 ⑯ 特 願 平1-343508
 ⑰ 出 願 平1(1989)12月29日
 優先権主張 ⑱ 昭64(1989)1月7日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-1767
 ㉑ 昭64(1989)1月7日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 平1-1768
 ㉔ 発 明 者 赤 代 清 明 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
 ㉕ 発 明 者 長 井 龍 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
 ㉖ 発 明 者 川 上 章 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
 ㉗ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
 ㉘ 代 理 人 弁理士 柿宣元 邦夫

明 細 書

1. 発明の名称

イオン伝導性ポリマー電解質およびこれを用いた電池

2. 特許請求の範囲

- (1) 塩と有機ポリマーとの複合体からなるイオン伝導性ポリマー電解質において、上記の有機ポリマーがケイ素を含有した架橋ポリマーであつて、25℃におけるイオン伝導度が $1 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$ より大きいことを特徴とするイオン伝導性ポリマー電解質。
- (2) 25℃におけるイオン伝導度が $2 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$ 以上である請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。
- (3) ケイ素を含有した架橋ポリマーの結晶化度が30%以下である請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。
- (4) ケイ素を含有した架橋ポリマーの結晶化度が12%以下である請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(5) ケイ素を含有した架橋ポリマーがアモルファスである請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(6) ケイ素を含有した架橋ポリマーのガラス転移温度が-40℃以下である請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(7) ケイ素を含有した架橋ポリマーのガラス転移温度が-50℃以下である請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(8) ケイ素を含有した架橋ポリマーの動的損失弾性率が25℃で $1 \times 10^3 \text{ dyne/cm}$ 以下である請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(9) ケイ素を含有した架橋ポリマーの動的損失弾性率が25℃で $1 \times 10^3 \text{ dyne/cm}$ 以下である請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(10) ケイ素を含有した架橋ポリマーの動的貯蔵弾性率が25℃で $1 \times 10^3 \text{ dyne/cm}$ 以下である請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(11) ケイ素を含有した架橋ポリマーがゴム状の機械的性質を有する請求項(1)に記載のイオン伝導

特開平2-291603 (2)

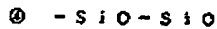
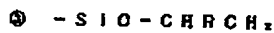
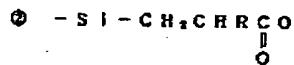
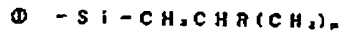
性ポリマー電解質。

(12) ケイ素を含有した架橋ポリマーがアルキレンオキシドを20重量%以上含有する請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(13) ケイ素を含有した架橋ポリマーがアルキレンオキシドを80重量%以上含有する請求項12に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(14) アルキレンオキシドがエチレンオキシドである請求項13または12に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(15) ケイ素を含有した架橋ポリマーにおいてケイ素がつぎの①～④式：



(式中、RはHまたはCH₃、pは0または1である)

のうちのいずれかの結合状態で含まれている請求

項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(16) ケイ素を含有した架橋ポリマーにおいてケイ素が①式または②式の結合状態で含まれている請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(17) ケイ素を含有した架橋ポリマーが、SiH基を有する有機ケイ素化合物と分子末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールとのグラフト化合物を原料とした架橋ポリマーからなる請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(18) SiH基を有する有機ケイ素化合物の沸点が300℃以下である請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(19) SiH基を有する有機ケイ素化合物が、メチルトリス(ジメチルシロキシル)シラン、1・1・2-トリメチルジシラン、テトラメチルトリシラン、フェニルシラン、オリゴシロキサンハイドライド、シクロオリゴシロキサンハイドライド、トリス(ジメチルシリル)アミンおよびアルキルシランの中から選ばれる少なくとも一種である請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(20) 分子末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールがエチレンオキシドを構成単位とした鎖状または共重合体よりなる請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(21) グラフト化合物が、有機ケイ素化合物のSiH基とポリエーテルグリコールの水酸基との反応で得られる、分子末端に不飽和基を有するグラフト化合物である請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(22) グラフト化合物が、有機ケイ素化合物のSiH基とポリエーテルグリコールの分子末端の不飽和基との反応で得られる、分子末端に水酸基を有するグラフト化合物である請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(23) グラフト化合物の分子末端が他の官能基で変性されている請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(24) グラフト化合物の分子末端がビニル基または水酸基で変性されている請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(25) グラフト化合物の分子末端の不飽和基が水酸基で変性されている請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(26) グラフト化合物の分子末端の水酸基がビニル基で変性されている請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(27) 分子末端に不飽和基を有するグラフト化合物が、有機過酸化物、アゾビス化合物、分子両末端にSiH基を有するポリジメチルシロキサンのうちの少なくとも一種の架橋剤により、あるいはガンマ線、電子線、紫外線、可視光線、赤外線などの少なくとも一種の照射により、架橋されて、ケイ素を含有した架橋ポリマーとされた請求項11に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(28) 分子末端に水酸基を有するグラフト化合物が、ジイソシアネート、ジアミン、ジカルボン酸、ジカルボン酸塩化物、メチロール化合物、エピクロヒドリン、ジメチルジクロロシランのうちの少なくとも一種の架橋剤により、架橋されて、ケイ素を含有した架橋ポリマーとされた請求項11に記載

特開平2-291603 (3)

のイオン伝導性ポリマー電解質。

(29) 分子末端が水酸基で変性されたグラフト化合物が、ジイソシアネート、ジアミン、ジカルボン酸、ジカルボン酸塩化物、ノチロール化合物、エピクロヒドリン、ジメチルジクロロシランのうちの少なくとも1種の架橋剤により、架橋されて、ケイ素を含有した架橋ポリマーとされた請求項の記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(30) 分子末端がビニル基で変性されたグラフト化合物が、有機過酸化物、アゾビス化合物、分子両末端にS-H基を有するポリジメチルシロキサンの中の少なくとも1種の架橋剤により、あるいはガンマ線、電子線、紫外線、可視光線、赤外線の中の少なくとも1種の照射により、架橋されて、ケイ素を含有した架橋ポリマーとされた請求項の記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(31) 塩がアルカリ金属の塩である請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(32) アルカリ金属の塩がリチウム塩である請求項(31)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

酸化物、コバルト酸化物、マンガン酸化物および導電性ポリマーの中から選ばれる少なくとも一種である請求項(38)に記載の電池。

3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、イオン伝導性ポリマー電解質、特にリチウムイオン伝導性ポリマー電解質と、これを用いたリチウム電池などの電池に関する。

(従来の技術)

リチウム電池用などのリチウムイオン伝導性の固体電解質として、柔軟性がありフィルム状に成形することが容易なポリマー電解質を用いる試みがなされている。

このポリマー電解質は、リチウム塩を溶解する有機ポリマーとリチウム塩との複合体からなるものであり、その柔軟でフィルム状に成形することが容易であるという特性を生かして、これを薄型化や小型化が要請されているリチウム電池に適用すれば、電池作製のための作業性や封止の面で有利となり、低コスト化にも役立たせることができ

(33) 複合体としてケイ素を含有した架橋ポリマー中に塩が溶解して形成された錯体を含む請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(34) 複合体中の塩がケイ素を含有した架橋ポリマーに対し0.1重量%以上含まれている請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(35) 複合体中の塩がケイ素を含有した架橋ポリマーに対し1~30重量%含まれている請求項(34)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(36) 複合体中の塩がケイ素を含有した架橋ポリマーに対し3~20重量%含まれている請求項(35)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(37) 複合体がフィルム状の形状を有する請求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

(38) 請求項(1)~(37)のいずれかに記載のイオン伝導性ポリマー電解質が正極と負極との間に配置されていることを特徴とする電池。

(39) 負極がリチウムを主成分とする金属からなる請求項(38)に記載の電池。

(40) 正極がカルコゲナイド化合物、バナジウム

という利点がある。

また、このようなポリマー電解質は、リチウム電池に限らず、その柔軟性によってエレクトロクロミックディスプレイなどの電解質やリチウムイオン濃度センサー、リチウムイオン分離膜などとしても有用であると考えられている。

ポリマー電解質を構成させる有機ポリマーとしては、今日まで、ポリエチレンオキシド(M. B. Armond, Fast Ion Transport in Solid, 131 (1979))、ポリエチレンイミン(T. Takahashi et al, Solid State Ionics 18&19 321 (1986))、ポリエチレンタクシネート(M. Watanabe et al, Macromolecules, 17, 2902 (1984))、架橋トリオールポリエチレンオキシド(Polymer Journal, Vol 18, No 11, 809 (1986))などが報告されている。

(発明が解決しようとする課題)

特開平2-291603 (4)

しかるに、上記従来の有機ポリマーとリチウム塩との複合体からなるポリマー電解質にあつては、25℃でのイオン伝導度が $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ と低いため、リチウム電池や前述の各種用途に応用したとき、その性能上充分に満足できないという問題があつた。

ポリマー電解質のイオン伝導は、D. F. Schriverらが提案しているように(C. & B. N. 54 (1983))、高分子のセグメント運動によつて起こる。また、このセグメント運動は、free-volume理論によつて関係づけられ、T. Miyamoto et al (J. Appl. phys. Vol. 44, No. 12, 5372 (1973))、M. Watanabe et al (J. Appl. phys. 57, 123 (1985))らによつて、下記のイオン伝導式(4)が提案されている。

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu \quad \text{---(4)}$$

$$\sigma = q \cdot n_0 \cdot \exp A \cdot \exp B \quad \text{---(4)}$$

$$A = (-W/2 + kT) \quad (q_0 D/kT)$$

は、式(4)のキャリアー濃度(n)よりも、大きくイオン伝導に関与しているキャリアー移動度(μ)を向上させる必要がある。また、そのためには式(4)のガラス転移温度(T_g)を低くすること、 T_g での比容積(V_g)を大きくすること、言い換えると結晶化度を低くすることが必要である。

このことは、P. H. Blonsky et al (Solid State Ionics 18 & 19, 258 (1986))が、ポリエチレンオキシドの $T_g = 60^\circ\text{C}$ に対し、 -83°C の T_g を持つpolyphosphazene誘導体を用い、液状ではあるが $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ のポリマー電解質を得ていることや、またM. Watanabe (Polymer Journal, Vol. 18, No. 1, 809 (1986))らが、ポリエチレンオキシドの結晶化度70%に対し、架橋トリオールポリエチレンオキシドの結晶化度を30%にし、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ のポリマー電解質を得ていることから支持される。

したがつて、本発明の目的は、ポリマー電解質

$$B = \frac{-rV_i}{V_0 (1 + \alpha (T - T_g))}$$

ただし、q : electric charge

n : number of ionic carriers

μ : ionic mobility

not constant

W : ionic dissociation energy

ϵ : relative dielectric constant of polymer

k : Boltzmann's constant

q_0 : constant

D : diffusion constant

r : numerical factor to correct the overlap of free volume

V_i : critical hole required for ion conduction

V_g : specific volume at T_g

V_f : free volume fraction at T_g

α : thermal expansion coefficient of free volume

T_g : glass transition temperature

したがつて、イオン伝導度を向上させるために

の有機ポリマーとして、従来使用の有機ポリマーに比べて、ガラス転移温度が低く、かつ結晶化度が低い架橋ポリエーテルを用いることによつて、室温で固体状でかつ良好なリチウムイオン伝導性を示すイオン伝導性ポリマー電解質を提供すること、またこのポリマー電解質を用いたリチウム電池などの電池を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ガラス転移温度が低く、かつ結晶化度の低い架橋ポリマーを得るには、ケイ素を含有させることが効果的であること、つまりケイ素を適当な方法で含有させた架橋ポリマーによると、低いガラス転移温度と低い結晶化度が得られて、これにリチウム塩を溶解してポリマー電解質を構成させたときに、25℃におけるイオン伝導度が $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ を超える高いイオン伝導性が得られること、またこれをリチウム電池などの電解質として利用すれば電池特性などに非常に好結果が得られることを見出し、本発明を完

特開平2-291603 (5)

成するに至つたものである。

すなわち、本発明の第1は、リチウム塩などの塩と有機ポリマーとの複合体からなるイオン伝導性ポリマー電解質において、上記の有機ポリマーがケイ素を含有した架橋ポリマーであつて、25℃におけるイオン伝導率が $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ より大きいことを特徴とするイオン伝導性ポリマー電解質に係るものである。

また、本発明の第2は、上記構成のイオン伝導性ポリマー電解質を正極と負極との間に配置したことを特徴とするリチウム電池などの電池に係るものである。

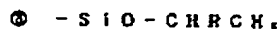
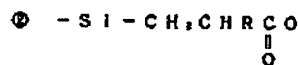
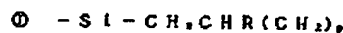
〔発明の構成・作用〕

本発明において使用するケイ素を含有した架橋ポリマーとは、その結晶化度が30%以下、好ましくは12%以下、特に好ましくはアモルファスとなるような低い結晶化度を有するものであると共に、そのガラス転移温度が -40°C 以下、好ましくは -50°C 以下となるものである。

また、この架橋ポリマーは、その動的損失弾性

率が25℃で $1 \times 10^3 \text{ dyne/cm}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^2 \text{ dyne/cm}$ 以下であるのがよく、さらにその動的貯蔵弾性率が25℃で $1 \times 10^3 \text{ dyne/cm}$ 以下となり、特にゴム状の機械的性質を示すものであるのがよい。これは、上記の如き弾性率を有することによつて、粘性でかつ伸縮しやすいという性質を示すことから、ポリマー分子中でのイオンの移動に望ましい結果が得られるからである。

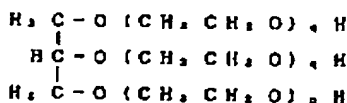
このような性質を有する本発明の上記架橋ポリマーは、その分子内にアルキレンオキシドを20重量%以上、好ましくは80重量%以上含んでいるのがよく、特に上記アルキレンオキシドがエチレンオキシドを主成分としたものであるのがよい。また、ポリマー分子内のケイ素原子としては、主としてつぎの①～④式；



(式中、RはHまたは CH_3 、nは0または1である)

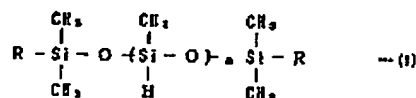
のうちのいずれかの結合状態、特に①式または②式の結合状態で含まれているのが望ましい。

本発明において用いられる上記架橋ポリマーの最も代表的なものとしては、従来の架橋トリオールポリエチレンオキシドが下記の式；



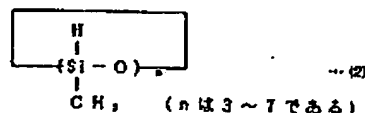
で表されるグリセリンのエチレンオキシド付加物をトリレンジイソシアネート(TDI)で架橋させてなるものであるのに対し、これと塩の溶解性は同じであるが、ガラス転移温度と結晶化度が前記の如く低くなるように、上記の付加物に代えてSiH基を有する有機ケイ素化合物と分子末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールのグラフト化合物を用い、これを適宜の手段で架橋したものを挙げることができる。

上記のSiH基を有する有機ケイ素化合物の例としては、つぎの式(1)；

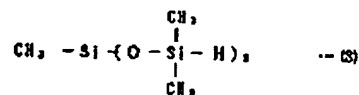


(RはHまたは CH_3 、mは1～7である)

で表されるオリゴシロキサンハイドライド、つぎの式(2)；

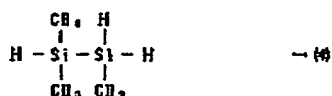


で表されるシクロオリゴシロキサンハイドライド、つぎの式(3)；

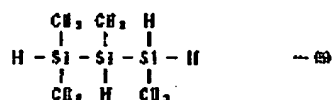


で表されるメチルトリス(ジメチルシロキシル)シラン、つぎの式(4)；

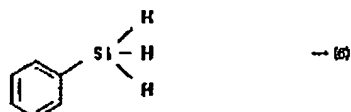
特開平2-291603 (6)



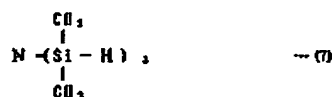
で表される1・1・2-トリメチルジシラン、つぎの式例；



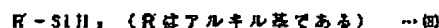
で表されるテトラメチルトリシラン、つぎの式例；



で表されるフェニルシラン、つぎの式例；



で表されるトリス（ジメチルシリル）アミン、つぎの式例；



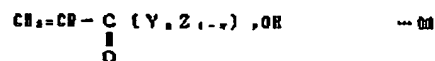
で表されるアルキルシランなどがある。

で示される基、 r は0または1、 x は0.1～1.0、 r は1～200、 z は2～6である]で表されるものが好ましく用いられる。ここで、 Y （エチレンオキシド）と Z （プロピレンオキシドなど）との共重合比（ x ）は、塩を充分に溶解させるために、0.1～1.0の範囲とする必要があるが、架橋ポリマーのガラス転移温度の低下に寄与する Z 成分が塩を充分に溶解しないので、特に好ましくは0.6～1.0の範囲とするのがよい。

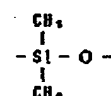
また、同式例、(6)中の r は上記の Y 、 Z の付加モル数を示しているが、この r は1～200の整数であることが必要である。 r が0ではエチレンオキシドが付加していないために、塩を溶解せず、その結果イオン伝導性が得られず、また r が200より大きくなると、架橋反応が起こりにくくなつて未架橋のグラフト化物が多く残り、この場合イオン伝導性が大きく低下してしまうためである。最善には、架橋ポリマーのガラス転移温度が低く、高分子鎖運動を十分にに行いうるよう、 $\text{r}=5\sim40$ であるのがよい。

これらの有機ケイ素化合物は、いずれも架橋ポリマーのガラス転移温度を低くする働きを有するが、その中でも特に沸点が300℃以下であるもの、たとえばメチルトリス（ジメチルシロキシル）シラン（沸点200℃）、1・1・2-トリメチルジシラン（沸点70℃）、ペンタメチルトリシロキサン（沸点128℃）、シクロテトラシロキサン（沸点190℃）などが好ましい。

この有機ケイ素化合物と反応させる前記の分子末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールとしては、つぎの式例、(9)；



（式中、 R は H または CH_3 、 Y は OCH_2CH_2 、 Z は $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2$ 、またはつぎの式；



グラフト化物の生成に際しては、有機ケイ素化合物の SiH 基1モルに対し、ポリエーテルグリコールの末端水酸基または不飽和基が0.1～2モル程度となるように反応させるのがよい。 SiH 基に水酸基をグラフト化する反応は、触媒としてオクチル酸亜鉛、オクチル酸銅などの金属塩を用いて、20～100℃の温度で反応させればよい。一方、 SiH 基に不飽和基をグラフト化する反応は、ヘキサクロロ白金酸、テトラクロロ白金酸型、塩化ルテニウムを触媒として用い、25～100℃の温度で反応させるのが好ましい。

本発明においては、上記の反応で得られるグラフト化物をさらに変性して、その分子末端に別の官能基、特にビニル基または水酸基を導入することもできる。たとえば、上記のグラフト化物が SiH 基と水酸基との反応にて得られる分子末端に不飽和基を有するものでは、これを適宜の手段で変性して末端に水酸基を導入することができ、また上記のグラフト化物が SiH 基と不飽和基との反応にて得られる分子末端に水酸基を有するもの

特開平2-201603 (7)

では、これを適宜の手段で変性して末端にビニル基を導入することができる。

本発明においては、このようにして得られる種々のグラフト化物を架橋処理して架橋ポリマーを生成する。分子末端に水酸基を有するグラフト化物または分子末端が水酸基で変性されたグラフト化物の場合、これを架橋するための架橋剤として、水酸基と反応しうる2官能性化合物、たとえばヘキサメチレンジイソシアネート、2・4-トリレンジイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)、キシリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート、エチレンジアミン、ブトレジンなどのジアミン、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸、塩化スクシネルなどのジカルボン酸塩化物、ジメチル尿素などのメチロール化合物、エピクロルヒドリン、ジメチルジクロロシランなどが用いられる。

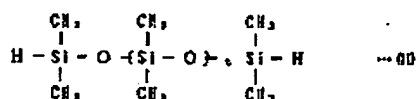
上記の架橋反応は、通常加熱、たとえばジイソシアネートの場合有機溶媒を用いて、25

〜100℃で5分〜2時間程度反応させることにより行うことができる。このときの架橋剤の使用量は、グラフト化物の水酸基1モルに対して通常0.1〜2.0モルの官能基量とするのがよい。換言には、未反応のグラフト化物が残ると、イオン伝導度を低下させたり、塩と反応したりするので、官能基の量は等モルで反応させるのがよい。また、架橋ポリマーのガラス転移温度を低くする必要があるので、架橋点はアミド、ウレタン、エステル、エーテルの順に好ましく、さらに芳香族より脂肪族系炭化水素を用いた方がよい。

一方、分子末端に不飽和基を有するグラフト化物または分子末端がビニル基で変性されたグラフト化物の場合、これらの基を開環重合することのできるクメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化カリウム、ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-1-ブチルパーオキシドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2・4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス

シクロヘキサンカルボニトリルなどのアゾビス化合物などが用いられる。その使用量はグラフト化物100重量部に対し通常0.01〜1重量部程度でよく、架橋反応は25〜100℃で5分〜2時間程度で行うことができる。

また、分子末端の不飽和基や上記ビニル基と反応しうるつぎの式(II)：



で表される両末端にSi-H基を有するポリジメチルシロキサンを用いて架橋処理してもよく、さらに電子線、ガンマ線、紫外線、可視光線または赤外線照射して架橋処理することもできる。この場合も、未架橋のグラフト化物が残らないように反応させるようにするのがよい。

本発明において、上記の架橋ポリマーと共に、イオン伝導性ポリマー電解質を構成させる塩としては、アルカリ金属の塩、特にリチウム塩を使用するのが好ましい。このリチウム塩としては、従

来のポリマー電解質に用いられているものがいずれも使用可能であり、たとえばLiBr、LiI、LiSCN、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiC(F₃)₂SO₃、LiHgl₄などが挙げられる。

これらのリチウム塩を代表例とする塩は、これと架橋ポリマーとからなる複合体中、上記ポリマーに対し通常0.1重量%以上の使用量とされているのがよく、好ましくは1〜30重量%の範囲、特に3〜20重量%の範囲であるのがよい。

本発明のイオン伝導性ポリマー電解質は、上記の架橋ポリマーと上記の塩との複合体からなるものであるが、この複合体は、たとえば上記の架橋ポリマーを塩が溶解された有機溶媒溶液に浸漬し、塩溶液を架橋ポリマー中に浸透させてから、有機溶媒溶液を蒸発除去することによって得ることができる。

このように架橋ポリマーを塩溶液に浸漬することにより、塩が架橋ポリマー中のエーテル酸素に錯体を形成して結合し、溶媒除去後も上記結合が

特開平2-291603 (8)

保たれて、架橋ポリマーと塩との複合体が得られる。すなわち、この複合体は、架橋ポリマー中に塩が溶解して形成された錯体を含むものであつて、かかる複合体よりなるイオン伝導性ポリマー電解質は、25℃におけるイオン伝導度が 1×10^{-3} S/cmよりも大きい、特に 2×10^{-3} S/cm以上の高いイオン伝導性を示すものである。

ポリマー電解質の形態は、その用途目的などによつて適宜決められる。たとえばポリマー電解質をリチウム電池用の電解質として用い、かつ正負両極間のセパレータとしての機能を兼ねさせる場合は、ポリマー電解質をシート状に形成すればよい。このシート状のポリマー電解質を得るには、架橋ポリマーをシート状に形成し、このシート状の架橋ポリマーをリチウム塩の有機溶媒溶液に浸漬後、有機溶媒を蒸発除去すればよい。上記シートとしては一般にフィルムと呼ばれているようなミクロンオーダーのきわめて薄いものも作型することができる。

また、本発明のポリマー電解質をリチウム電池

の正極に適用する場合は、架橋前のグラフト化合物、架橋剤、正極活性物質などを所定割合で加え、上記グラフト化合物を架橋させたのち成形し、得られた成形体をリチウム塩の有機溶媒溶液に浸漬し、その後有機溶媒を蒸発除去すればよい。そうすることによつて、ポリマー電解質と正極活性物質などが混在一体化したものが得られる。

ポリマー電解質を得るにあつて、リチウム塩などの塩を溶解させる有機溶媒としては、塩を十分に溶解し、かつポリマーと反応しない有機溶媒、たとえばアセトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルフォルムアミドなどが用いられる。

第1図は上記した本発明のポリマー電解質を用いたリチウム電池の一例を示すもので、図中、1はステンレス鋼からなる方形平板状の正極集電板、2は同辺を一面倒へ段状に折曲した主面と同じ向きに平坦状の同辺部2aを設けたステンレス鋼からなる浅い方形皿状の負極集電板、3は両極電

図1. 2の対向する同辺部1a, 2a間を封止する接着剤層である。

4は両極集電板1, 2間に構成された空間5内において正極集電板1側に配された本発明のポリマー電解質と正極活性物質などを既述の方法にてシート状に成形してなる正極、6は空間5内において負極集電板2側に装填されたりチウムまたはリチウム合金からなる負極、7は正極4と負極6との間に介在させた前記本発明のポリマー電解質をシート状に成形してなるセパレータである。

なお、上記正極4は、場合により正極活性物質とポリテトラフルオロエチレン粉末などの結着剤や電子伝導助剤とを混合してシート状に成形したものなどであつてもよい。正極4に用いる正極活性物質としては、たとえば TiS_2 、 MoS_2 、 V 、 O_2 、 VO_2 、 V_2O_5 、 NiPS_2 、ポリアニリン、ポリピロール、ポリテオフェンなどの1種もしくは2種以上が用いられる。

このように構成されるリチウム電池は、セパレータ7が前記のイオン伝導性ポリマー電解質から

なるシート状物であることにより、また正極4が上記のイオン伝導性ポリマー電解質を含む同様のシート状物であることによつて、電池の薄型化や電池作製のための作業性、封止の信頼性などの向上に寄与させることができ、また液体電解質のような漏液の心配が本質的にないといった種々の利点を有するうえに、上記ポリマー電解質がそのイオン伝導性にすぐれていることにより、一次電池としての放電特性や二次電池としての充放電サイクル特性に非常にすぐれたものとなる。

なお、上記の電池は、負極がリチウムまたはその合金を主成分とした金属からなるリチウム電池を示したものであるが、これ以外の他の負極活性物質を用いたものであつてもよく、この場合に正極活性物質としては前記物質を含むカルコゲナイド化合物、バナジウム酸化物、コバルト酸化物、マンガノ酸化物、導電性ポリマーなどを広く使用できるものである。

このような各種の電池において、正極と負極との間に本発明のポリマー電解質を少なくとも配置

特開平2-291603 (9)

させることにより、上記のリチウム電池と同様の電池特性にすぐれたものを得ることができる。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば、室温で固体状であつてかつ高いイオン伝導性、特にリチウムイオン伝導性を示すイオン伝導性ポリマー電解質とこれを用いた電池を提供することができる。

(実施例)

以下に、本発明の実施例を記載してより具体的に説明する。

実施例1

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シラン(東レシリコン社製)2.6gと、平均分子量1,000のアリル化ポリエチレングリコール(日本油脂社製)2.0gと、塩化白金酸カリウム2mgとを混合し、スターラーで攪拌しながら100℃で3時間反応させ、グラフト化物を得た。このグラフト化物1.0gにブチルビニルエーテル6gを加え、酢酸水銀触媒下で100℃で18時間反応させて、末端水酸基をビニル基に変性した。

実施例3

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シラン(東レシリコン社製)2.6gと、平均分子量1,000のアリル化ポリエチレングリコール(日本油脂社製)2.0gと、触媒としてオクチル酸亜鉛2mgとを混合し、100℃で5時間反応させて、末端アリル基を有するグラフト化物を得た。

このようにして得たグラフト化物1.0gと、両末端にSiH基を有するポリジメチルシロキサン(チッソ社製、分子量208.5)1.0gと、塩化白金酸カリウムとを混合し、アルゴンガス中ホットプレート上で100℃で6時間反応させて架橋処理し、架橋ポリマーを得た。このポリマーを用いて、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

実施例4

実施例3と同様にして得たグラフト化物を電子線の照射で架橋して、架橋ポリマーとし、これを用いて以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

つぎに、この末端ビニル基を有するグラフト化物4gに、アソビスイソブチロニトリルを1~2mg添加し、アルゴンガス中ホットプレート上で100℃で1時間反応させて架橋処理し、架橋ポリマーを得た。得られた架橋ポリマーをアルミニウム板からはがし、アセトン中に浸漬し、未反応物をアセトンに溶解除去した。

つづいて、この架橋ポリマーを2重量%のLiBF₄のアセトン溶液中に8時間浸漬し、上記のLiBF₄アセトン溶液を架橋ポリマー中に含浸させたのち、アセトンを蒸発除去して、厚さ0.1mmのシート状ポリマー電解質を得た。

実施例2

実施例1と同様にして得た末端水酸基を有するグラフト化物1.0gに、ヘキサメチレンジイソシアネートを0.84g(等モル)添加し、ウレタン化触媒下アルゴンガス中ホットプレート上で100℃で3時間反応させて架橋処理し、架橋ポリマーを得た。このポリマーを用いて、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

実施例5

実施例3と同様にして得たグラフト化物1.0gに、35重量%硫酸水溶液0.34gを加え、窒素ガス気流下室温で9時間反応させた。0℃で一晩放置後、5℃以下で水酸化ナトリウム水溶液を注いで、中和することにより、分子末端をアリル基から水酸基に変性した。

このようにして得た末端酸性グラフト化物を実施例2と同様にして架橋処理して、架橋ポリマーとし、これを用いて以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

実施例6

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シラン(東レシリコン社製)2.6gと、平均分子量1,000のポリエチレングリコールメタクリレート(日本油脂社製)2.0gと、オクチル酸亜鉛1.0mgとを混合し、スターラーで攪拌しながら100℃で5時間反応させて、グラフト化物を得た。

このグラフト化物を実施例1と同様にしてアソビスイソブチロニトリルで架橋処理して、架橋ポ

特開平2-291603 (10)

リマーとし、これを用いて以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

実施例7

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シラン(東レシリコン社製)2.6gと、平均分子量550のアリル化ポリエチレングリコール(日本油脂社製)1.1gとを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト化物を得、このグラフト化物を実施例2と同様に架橋処理して、架橋ポリマーとし、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

実施例8

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シラン(東レシリコン社製)2.6gと、平均分子量2000のアリル化ポリエチレングリコール(日本油脂社製)4.0gとを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト化物を得、このグラフト化物を実施例2と同様に架橋処理して、架橋ポリマーとし、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

4gを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト化物を得、ついでこのグラフト化物を実施例2と同様に架橋処理して、架橋ポリマーとし、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

実施例12

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シランに代えて、1・1・2-トリメチルジシラン(チッソ社製)1.0gを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト化物を得、このグラフト化物を実施例2と同様に架橋処理して、架橋ポリマーとし、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

実施例13

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シランに代えて、フェニルシラン(チッソ社製)1.08gを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト化物を得、このグラフト化物を実施例2と同様に架橋処理して、架橋ポリマーとし、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

実施例9

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シラン(東レシリコン社製)2.6gと、平均分子量1100のアリル化ポリエーテルグリコール(日本油脂社製、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合比0.75/0.25)2.2gとを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト化物を得、このグラフト化物を実施例2と同様に架橋処理して、架橋ポリマーとし、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

実施例10

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シランに代えて、ペンタメチルトリシロキサン1.0gを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト化物を得、このグラフト化物を実施例2と同様に架橋処理して、架橋ポリマーとし、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

実施例11

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シランに代えて、テトラメチルシクロテトラシロキサン2

実施例14

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シランに代えて、トリス(ジメチルシロキシル)アミン1.91gを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト化物を得、ついでこのグラフト化物を実施例2と同様に架橋処理して、架橋ポリマーとし、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

実施例15

メチルトリス(ジメチルシロキシル)シランに代えて、n-オクチルシラン1.44gを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト化物を得、このグラフト化物を実施例2と同様に架橋処理して、架橋ポリマーとし、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

比較例1

平均分子量60000のポリエチレンオキシド1gと1.1BF₄・0.326gとをアセトニトリル5mlに溶解し、マグネチックスターラーで攪拌して均一に溶解した。得られた粘性溶液をガラス

特開平2-291603 (11)

基板上に滴下し、常圧下アルゴンガス中で5時間放置したのち、真空度 1×10^{-3} Torr、温度 100°C で10時間処理して、アセトニトリルを蒸発除去し、厚さ 0.1 mm のシート状のポリマー電解質を得た。

比較例2

グラフト化物に代えて、平均分子量3000のポリエチレンオキシドトリオール（第1工業製薬製）を使用し、これを実施例2と同様に蒸発処理して、架橋ポリマーとし、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

上記の実施例1～15および比較例1、2のポリマー電解質の性能を調べるために、以下のイオン伝導度試験と、ポリマー電解質電池としたときの内部抵抗試験とを行った。

<イオン伝導度試験>

各ポリマー電解質をリチウム板でサンドイッチ状にはさみ、電極間の交流インピーダンス測定を行い、 25°C でのイオン伝導度を測定した。

<電池の内部抵抗試験>

<結晶化度>

島津製DSC-30示差走査熱量計を用いて、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で行い、そのピーク面積から結晶化度を決定した。

つぎに、参考のために、実施例1と比較例1、2の各ポリマー電解質につき、種々の温度条件下でのイオン伝導度を前記と同様の方法で測定した結果を、第2図に示す。図中、縦軸はイオン伝導度（ S/cm ）、横軸は絶対温度の逆数 $10^4/\text{T}$ （ K^{-1} ）である。

各ポリマー電解質をセパレータとして、第1図に示す構成の厚さ 1 mm 、一辺の長さ 1 cm の正方形薄型リチウム電池を作製した。なお、負極はリチウムとアルミニウムとの合金を使用し、また正極は実施例1～15および比較例1、2と同組成のポリマー電解質と TiS_2 を含むシート状成形物を使用した。

これらの試験結果を、各実施例および比較例で用いた架橋ポリマー（比較例2は未架橋のポリオチレンオキシド）のガラス転移温度、結晶化度、 25°C での動的損失弾性率および同動的貯蔵弾性率と共に、後記の第1表に示す。なお、ポリマーについての上記各特性は、以下の方法で測定したものである。

<ガラス転移温度、弾性率>

架橋ポリマーを幅 3 mm ×長さ 40 mm ×厚み $0.3 \sim 0.5\text{ mm}$ の大きさに切断し、オリエンテック製レオハイブロンDDV-B動的粘弾性装置を用いて、ガラス転移温度と 25°C での動的損失弾性率および動的貯蔵弾性率を測定した。

特開平 2-291603 (12)

第 1 表

	架橋ポリマーの特性				ポリマー電解質のイオン伝導度 (25℃、単位: S/cm)	ポリマー電解質電池の内部抵抗 (25℃、単位: Ω)
	ガラス転移温度 (℃)	結晶化度 (%)	動的損失弾性率 ($d'f''$ / cd)	動的貯留弾性率 (E') (dynes/cm ²)		
実施例 1	-60	0	2.0×10^4	6.0×10^8	1.0×10^{-3}	100
2	-55	0	1.0×10^5	1.0×10^8	3.0×10^{-3}	333
3	-58	0	4.0×10^4	1.0×10^7	6.0×10^{-3}	167
4	-57	0	5.0×10^4	2.0×10^7	5.0×10^{-3}	200
5	-55	0	1.0×10^5	1.0×10^8	3.0×10^{-3}	380
6	-55	0	1.0×10^5	1.0×10^8	3.0×10^{-3}	333
7	-53	0	1.4×10^5	1.2×10^8	2.0×10^{-3}	500
8	-53	10	1.4×10^5	1.2×10^8	2.0×10^{-3}	500
9	-53	0	1.4×10^5	1.2×10^8	2.0×10^{-3}	500
10	-56	0	6.0×10^4	3.0×10^7	4.0×10^{-3}	250
11	-55.5	0	8.0×10^4	5.0×10^7	3.5×10^{-3}	285
12	-55	0	1.0×10^5	1.0×10^8	3.0×10^{-3}	333
13	-54	0	1.2×10^5	1.0×10^8	2.5×10^{-3}	400
14	-53	0	1.4×10^5	1.2×10^8	2.0×10^{-3}	500
15	-53	0	1.4×10^5	1.2×10^8	2.0×10^{-3}	500
比較例 1	-60	70	4.0×10^5	7.0×10^8	1.0×10^{-7}	10000
2	-51	30	2.0×10^5	2.0×10^8	1.0×10^{-5}	1000

以上の試験結果から明らかなように、本発明の実施例 1～15 のポリマー電解質は、これに用いた架橋ポリマーの結晶化度が 10% 以下と低く、ガラス転移温度も -53～-60℃ と低いため、25℃ (第 2 図中、横軸で約 3.35 のところ) でのイオン伝導度が $2.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の高いイオン伝導度を示しているのに対し、比較例 1, 2 のポリマー電解質は、25℃ でのイオン伝導度が $1.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ と低くなっている。

このため、本発明の実施例 1～15 のポリマー電解質を用いたリチウム電池の 25℃ での内部抵抗は、100～500Ω と小さかったが、比較例 1, 2 のポリマー電解質を用いたリチウム電池の 25℃ での内部抵抗は、10KΩ、1KΩ と非常に大きかった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明のイオン伝導性ポリマー電解質を用いたリチウム電池の一例を示す縦断面図、第 2 図は実施例 1 および比較例 1, 2 のイオン伝導

性ポリマー電解質のイオン伝導度と温度との関係を示す特性図である。

4→正極 (ポリマー電解質と正極活性物質)、

7→セパレータ (ポリマー電解質)

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 許賀元 邦夫



特開平 2-291603 (13)

